

PHOTOSENSITIVE RESIN AND COMPOSITION THEREOF

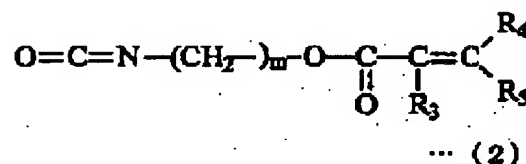
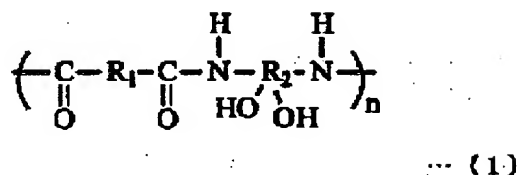
W1090-02 CB

Patent number: JP2002012665
Publication date: 2002-01-15
Inventor: KANEDA TAKAYUKI; KIMURA MASASHI; KANETANI RYUICHIRO
Applicant: ASAHI KASEI CORP
Classification:
 - international: C08G73/22; C08K5/00; C08L79/06; G03F7/038; G03F7/40; H01L21/027
 - european:
Application number: JP20000335097 20001101
Priority number(s):

Abstract of JP2002012665

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin precursor which can be developed with an alkali, has a wide development margin and excellent exposure and resolution characteristics such as excellent resolution and excellent aspect ratio, and exhibits excellent composition storage stability, and to provide uses thereof.

SOLUTION: This photosensitive polybenzoxazole precursor resin obtained by reacting a part of the hydroxyl groups of a hydroxypolyamide of the general formula (1) with an isocyanate compound of the general formula (2).



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-12665

(P2002-12665A)

(43) 公開日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 73/22		C 0 8 G 73/22	2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	2 H 0 9 6
C 0 8 L 79/06		C 0 8 L 79/06	4 J 0 0 2
G 0 3 F 7/038	5 0 1	G 0 3 F 7/038	5 0 1 4 J 0 4 3
7/40	5 0 1	7/40	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-335097 (P2000-335097)

(22) 出願日 平成12年11月1日 (2000.11.1)

(31) 優先権主張番号 特願2000-130480 (P2000-130480)

(32) 優先日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033
旭化成株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 金田 隆行
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 木村 正志
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 金谷 隆一郎
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

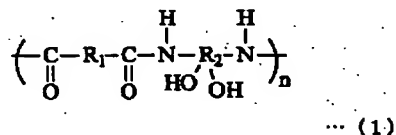
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂およびその組成物

(57) 【要約】

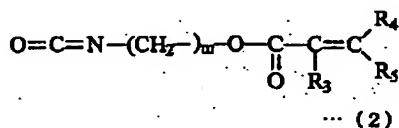
【課題】 アルカリ現像が可能で、現像マージンが広く、解像度、アスペクト比などの露光、解像特性に優れ、かつ、優れた組成物保存安定性を示す感光性樹脂前駆体およびその用途を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (1) のヒドロキシボリアミドの水酸基の一部に、一般式 (2) のイソシアナート化合物を反応させて感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂を製造する。

【化1】



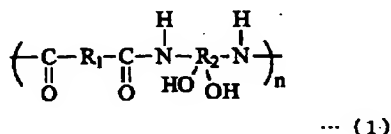
【化2】



【特許請求の範囲】

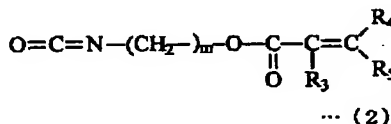
【請求項1】 下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するヒドロキシポリアミドの水酸基の一部に、下記一般式(2)で表される不飽和二重結合を含むイソシアナート化合物を反応させることにより得られる感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂。

【化1】



[式中R1は2価の芳香族基、R2は4価の芳香族基である。nは2～150の整数である]

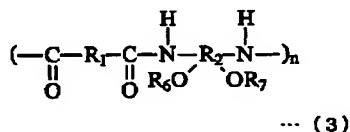
【化2】



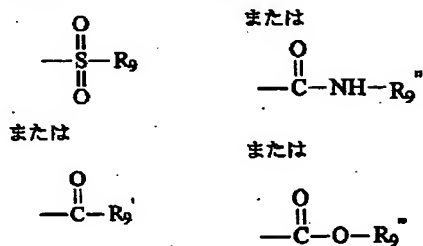
[式中、R3は水素原子および/または炭素数1～3の脂肪族基であり、R4、R5はそれぞれ独立に水素原子および/または炭素数1～3の脂肪族基である。mは2～10の整数である]

【請求項2】 下記一般式(3)で表される繰り返し単位を有する感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂。

【化3】



[式中R1は2価の芳香族基、R2は4価の芳香族基である。nは2～150の整数である。R6、R7は水素

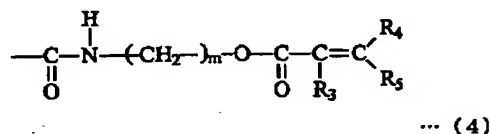


... (6)

[R9、R9'、R9''、R9'''は1価の有機基である]

原子、および/または下記一般式(4)であらわされる不飽和二重結合を有する一価の有機基であり、R6、R7はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、R6+R7=100モル%とした場合、R6+R7のうち少なくとも10モル%以上、50モル%以下が一般式(4)であらわされる不飽和二重結合を有する一価の有機基である]

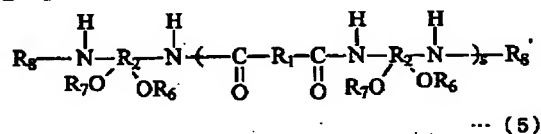
【化4】



[式中、R3は水素原子および/または炭素数1～3の脂肪族基であり、R4、R5はそれぞれ独立に水素原子および/または炭素数1～3の脂肪族基である。mは2～10の整数である]

【請求項3】 感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂の構造が、下記一般式(5)および/または一般式(7)で示されることを特徴とする請求項1に記載の感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂。

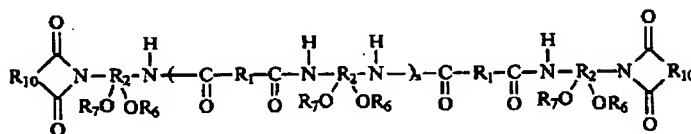
【化5】



[式中R1、R2、R6、R7は、請求項2における一般式(3)に記載のものと同じである。sは1～150の整数である。R8、R8'は下記一般式(6)で示される基であり、また、R8、R8'は同一であってもよい、異なってもよい]

【化6】

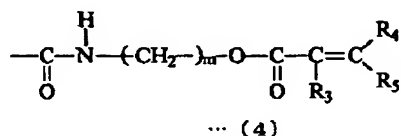
【化7】



〔式中R1, R2, R6, R7は、請求項2における一般式(3)に記載のものと同一である。sは1～150の整数である。R10は2価の有機基をあらわす〕

【請求項4】 請求項3に記載の一般式(5)で表される感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂において、R8、R8'が、下記一般式(4)で表される不飽和二重結合を有する1価の有機基であることを特徴とする感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂。

【化8】



〔式中、R3は水素原子および/または炭素数1～3の脂肪族基であり、R4, R5はそれぞれ独立に水素原子および/または炭素数1～3の脂肪族基である。mは2～10の整数である〕

【請求項5】 請求項1～4に記載の感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂、光重合開始剤、不飽和二重結合を有する分子間架橋剤、及び希釈溶剤を含有することを特徴とする、ネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項6】 請求項5に記載のネガ型感光性樹脂組成物を半導体素子上に塗布した後、プリベーク、露光、現像してパターンニングし、その塗膜パターンを加熱硬化することを特徴とする耐熱性パターンの作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子部品の絶縁材料や半導体装置におけるバッシンション膜、バッファコート膜、層間絶縁膜などに用いられる、耐熱性樹脂材料のパターン形成用の新規な感光性樹脂(組成物)およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜などには、優れた耐熱性と電気特性、機械特性などを併せ持つポリイミド樹脂が用いられている。このポリイミド樹脂は、一般に感光性ポリイミド前駆体組成物の形で供され、これを塗布、活性光線によるパターンニング、現像、熱イミド化処理等を施すことによって容易にパターンニング形成させることが出来、従来の非感光型ポリイミドに比べて大幅な工程短縮が可能となるという特徴を有している。

【0003】ところが、その現像工程においては、現像液としてN-メチル-2-ピロリドンなどの大量の有機溶剤を用いる必要があり、高コスト問題や安全性および近年の環境問題の高まりなどから、脱有機溶剤対策が求められている。これを受け、最近になって、フォトレジストと同様に、希薄アルカリ水溶液で現像、パターン形成が可能な耐熱性感光性樹脂材料の提案が各種なされて

いる。例えば、ポリアミド酸にアミノ基、アミド基、ウレタン基等を有する化合物を混合し、光開始剤の存在下、露光後加熱する方法(特開平6-289626号公報)、ポリアミド酸とフェノール性水酸基を有するアミン化合物との塩にキノンジアジドを混合する方法(特開平6-161102号公報)、ポリアミド酸にニフェジピン等の塩基発生剤を混合する方法(特開平5-5995号公報)などがある。

【0004】以上挙げたものは、ポリアミド酸をベースとしたポジ型感光性のものであり、比較的良好な現像性を示すが、露光部と未露光部の溶解度差をとりにくく、パターンの膜減りが大きく、また光感度も充分なものではない。そのうえ、ポリマー主鎖中に遊離カルボン酸が多量に存在するため、自身の酸性によって主鎖が経時的に加水分解してしまい、保存安定性が極めて低いという欠点がある。特公平2-37934号公報には、ポリアミド酸のカルボキシル基にグリシジルメタクリレートを作用させ、エステル結合を介して感光基を導入し、この際生成するエポキシ環由来の水酸基を分子内環状酸無水物でブロックした形のネガ型感光性材料が提案されている。これもやはりポリマー中に遊離カルボン酸が多量に存在するため、自身の酸性によって主鎖、および感光性側鎖が経時的に加水分解してしまい、保存安定性が低いことが懸念され、さらに感光基導入時に、イミド化反応が進んでしまい、目的のポリマーが得られないといった問題があった。

【0005】一方、溶剤可溶性ポリイミドのジアミン原料にヒドロキシル基含有化合物を用い、その水酸基の一部ないし全部に2-イソシアナートエチルメタクリレートを作用させ、ウレタン結合を介して光重合性基を導入する手法(特開平5-232701号公報)もあるが、そもそも当該ポリイミド骨格を組成物として希釈有機溶剤に溶解している以上、製膜後も同等、もしくはそれに類する有機溶剤に溶解することは必然であり、半導体装置のバッファコート膜用途などに要求される、高い耐溶剤性を満足するとは考えられない。

【0006】さらに、ポリベンズオキサゾール前駆体を、キノンジアジドなどの光活性成分と混合して用いる方法(特開平5-197153号公報、特開平8-269198号公報など)や、ポリアミド酸の3-ヒドロキシベンジルエステル体単独、もしくはポリアミド酸との混合体、共重合体を、キノンジアジド成分と混合して用いる方法(特開平4-218051号公報)なども提案されている。これら骨格中にフェノール性水酸基を有するポリマーとキノンジアジド成分とを混合して用いる方法は、比較的容易にポジ型のパターンを形成させることができ、更に室温での保存安定性が高く、同時に従来のポリイミドと同等の熱硬化膜特性を有しているため、有機溶剤現像型ポリイミド前駆体の代替材料として注目されている。

【0007】当該手法は、本来アルカリ可溶性のポリマー骨格を、キノンジアジド成分との相互作用により、溶解性を抑制している。露光工程により、露光部のキノンジアジド成分はカルボン酸に変化する。この為、露光部のアルカリ溶解性が促進される。未露光部はキノンジアジドとポリマーの相互作用により溶解抑制状態にあり、この溶解性の差（溶解速度差）により、パターン形成が可能になる。しかし、この方法では未露光部の膜減りを完全に抑制することが難しく、必然的に未露光部の残存率やコントラストが劣るという欠点を有している。さらに、現像時は常に未露光部が膜減りするため、半導体製造プロセスでの現像マージンが小さく、実用上使いにくいといった問題がある。

【0008】また、アルカリ溶解性を向上させるために、ポリアミド酸をブレンドまたは共重合したものの場合、その主鎖中に遊離カルボン酸が存在するため、保存安定性が低いのは前述と同様である。ポリベンズオキサゾール前駆体を、ビスアジド成分と混合して、ネガ型感光性材料として用いる方法（特開平7-128846号公報）も提案されているが、当該手法のようにポリマー主鎖中に光重合性基が全く存在しない場合、ビスアジド成分の光重合性だけでは光感度が低く、現像時の露光部膨潤、溶出や、充分な解像コントラストの確保が難しいといった問題がある。

【0009】同様に、ポリマー主鎖中に光重合性基が全く存在しないポリベンズオキサゾール前駆体と、光重合性不飽和結合を有するモノマー成分とを混合して、ネガ型感光性材料として用いる方法（米国特許第5106720号）も提案されているが、当該手法のようにポリマー主鎖中に光重合性基が全く存在しない場合、光感度が非常に低く、現像時の露光部膨潤、溶出や、充分な解像コントラストの確保が難しいといった問題がある。

【0010】ポリベンズオキサゾール前駆体の骨格中に、2量化または重合可能な炭素-炭素二重結合が導入されたポリベンズオキサゾール前駆体の提案（特開平1-223126号公報）がなされているが、感光基がポリマー側鎖と比べて、自由度の少ないポリマー主鎖中に存在する為、光感度が著しく低く、現像時の露光部膨潤、溶出や、充分な解像コントラストの確保が難しいといった問題がある。さらに、光重合により、架橋されたアリル基は炭素-炭素一重結合に変換されるため、加熱硬化後の耐熱性に影響が出るという懸念がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、希薄アルカリ水溶液現像が可能で、現像マージンが広く、解像度、アスペクト比などの露光、解像特性に優れ、同時にそれら性能を長期間に渡って保証しうる優れた組成物保存安定性を示し、また半導体装置の表面保護膜、層間絶縁膜、パッシベーション膜用途として要求される力学的性能をも高いレベルで満足する、新規な耐熱性感光性

樹脂およびそれを用いたネガ型感光性樹脂組成物を提供することにある。さらに、それを用いた耐熱性パターンの作製方法を提供することも目的とする。

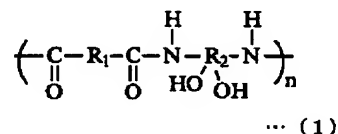
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を行った結果、特定の構造を有したヒドロキシポリアミドの水酸基の一部に、不飽和二重結合を含むイソシアナート化合物を反応させることにより得られる感光性樹脂組成物が、前記特性を満たし得ることを見出し、本発明を成したものである。すなわち、本願は、以下の発明を提供する。

1) 下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有するヒドロキシポリアミドの水酸基の一部に、下記一般式（2）で表される不飽和二重結合を含むイソシアナート化合物を反応させることにより得られる感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂。

【0013】

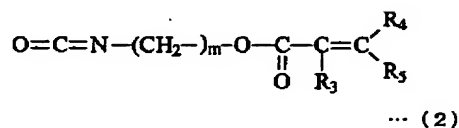
【化9】



【0014】〔式中R1は2価の芳香族基、R2は4価の芳香族基である。nは2～150の整数である〕

【0015】

【化10】

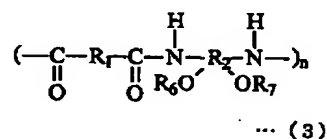


【0016】〔式中、R3は水素原子および／または炭素数1～3の脂肪族基であり、R4、R5はそれぞれ独立に水素原子および／または炭素数1～3の脂肪族基である。mは2～10の整数である〕

2) 下記一般式（3）で表される繰り返し単位を有する感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂。

【0017】

【化11】

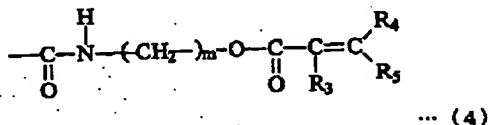


【0018】〔式中R1は2価の芳香族基、R2は4価の芳香族基である。nは2～150の整数である。R6、R7は水素原子、および／または下記一般式（4）であらわされる不飽和二重結合を有する一価の有機基であり、R6、R7はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、R6+R7=100モル%とした場合、R

6+R7のうち少なくとも10モル%以上、50モル%以下が一般式(4)であらわされる不飽和二重結合を有する一価の有機基である]

【0019】

【化12】

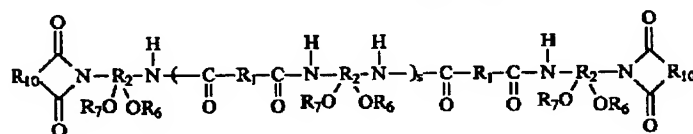
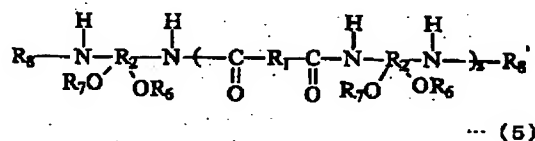


【0020】[式中、R3は水素原子および/または炭素数1～3の脂肪族基であり、R4、R5はそれぞれ独立に水素原子および/または炭素数1～3の脂肪族基である。mは2～10の整数である]

3) 感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂の構造が、下記一般式(5)および/または一般式(7)で示されることを特徴とする請求項1に記載の感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂。

【0021】

【化13】

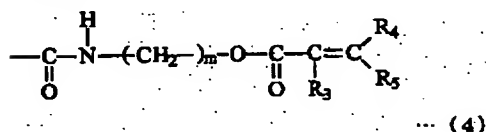


【0026】[式中R1、R2、R6、R7は、上記2)における一般式(3)に記載のものと同じである。sは1～150の整数である。R10は2価の有機基であらわす]

4) 上記3)に記載の一般式(5)で表される感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂において、R8、R8'が、下記一般式(4)で表される不飽和二重結合を有する1価の有機基であることを特徴とする感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂。

【0027】

【化16】

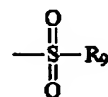


【0028】[式中、R3は水素原子および/または炭素数1～3の脂肪族基であり、R4、R5はそれぞれ独

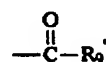
【0022】[式中R1、R2、R6、R7は、上記2)における一般式(3)に記載のものと同じである。sは1～150の整数である。R8、R8'は下記一般式(6)で示される基であり、また、R8、R8'は同一であってもよいし、異なってもよい]

【0023】

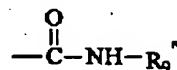
【化14】



または



または



または



【0024】[R9、R9'、R9''、R9'''は1価の有機基である]

【0025】

【化15】

立に水素原子および/または炭素数1～3の脂肪族基である。mは2～10の整数である]

5) 上記1)～4)に記載の感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂、光重合開始剤、不飽和二重結合を有する分子間架橋剤、及び希釈溶剤を含有することを特徴とする、ネガ型感光性樹脂組成物。

6) 上記5)に記載のネガ型感光性樹脂組成物を半導体素子上に塗布した後、プリベーク、露光、現像してパターンニングし、その塗膜パターンを加熱硬化することを特徴とする耐熱性パターンの作製方法。

【0029】本発明の感光性ポリベンズオキサゾール前駆体樹脂の合成に用いられる前記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するヒドロキシポリアミドを得るためには、まず、芳香族ジカルボン酸又はその誘導体(2価の芳香族基R1を含む)とビス(オ-アミノフェノール)類(4価の芳香族基R2を含む)とを重縮合させる。ここで用いられる、2価の芳香族基R1を含むジカルボン酸又はその誘導体としては、例えば、フタル酸、

イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、3, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、3, 3'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデン二安息香酸、4, 4'-ジカルボキシジフェニルアミド、1, 4-フェニレンジエタン酸、1, 1-ビス(4-カルボキシフェニル)-1-フェニル-2, 2, 2-トリフルオロエタン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルフィド、ビス(4-カルボキシフェニル)テトラフェニルジシロキサン、ビス(4-カルボキシフェニル)テトラメチルジシロキサン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、5-ヒューズチルイソフタル酸、5-プロモイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸、2, 2-ビス-(p-カルボキシフェニル)プロパン、4, 4'-(p-フェニレンジオキシ)二安息香酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、もしくはこれらの酸クロライド体、およびヒドロキシベンゾトリアゾール等との活性エステル体などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらのものは単独あるいは混合して用いてもよい。

【0030】また、4価の芳香族基R₂を含むビス-(o-アミノフェノール)としては、例えば、3, 5-ジアミノ-1-ヒドロキシベンゼン、4, 6-ジアミノ-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 4-ジヒドロキシ-3', 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2-(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)-2-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

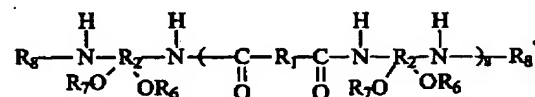
【0031】一般式(1)で表される繰り返し単位を有するヒドロキシポリアミドは、上記原料からなる重縮合体であるが、芳香族ジカルボン酸クロライドや芳香族ジカルボン酸の活性エステル体の場合、適当な溶媒中ピリジン等の塩基性化合物の存在下、ビス-(o-アミノフェノール)と混合することにより得ることができる。し

かし、芳香族ジカルボン酸を用いる場合は適当な縮合剤が必要となる。このような縮合剤としては、従来公知の脱水縮合剤が用いることができ、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エトキシカルボニル-2-エトキシ-1, 2-ジヒドロキノリン、1, 1'-カルボニルジオキシジ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、N, N'-ジスクシンイミジルカーボネート、亜リン酸エステル等を挙げることができる。このうち、ジシクロヘキシルカルボジイミドの場合、1-ヒドロキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾールと共に用いることが好ましい。

【0032】感光性樹脂組成物中で、ポリマーの末端基にアミノ基が存在する場合、メタクリレートとアミノ基の付加反応が進行し、組成物の保存安定性が悪くなる。そこで、必要に応じて一般式(1)で表されるヒドロキシポリアミドの末端を、下記一般式(5)および/または一般式(7)の形で封止してもよい。

【0033】

【化17】

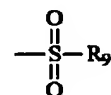


... (5)

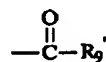
【0034】[式中R₁, R₂, R₆, R₇は、一般式(3)に記載のものと同一である。sは1ないし150の整数である。R₈は下記一般式(6)で示される基である]

【0035】

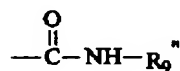
【化18】



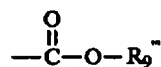
または



または



または



... (6)

【0036】[R₉, R_{9'}, R_{9''}, R_{9'''}は1価の有機基である]

【0037】

【0044】(7) 末端アミノ基を酸無水物と反応させ、その末端を更にイミド化させて封止する。ここで用いる酸無水物の例としては、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、4-メチルシクロヘキサ-1, 2-ジカルボン酸無水物、3-メチルシクロヘキサ-1, 2-ジカルボン酸無水物、4-シクロヘキサ-

1, 2-ジカルボン酸無水物、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸無水物、1, 2-シクロブタンジカルボン酸無水物、1, 2-シクロプロパンジカルボン酸無水物、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、ノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸無水物、2, 3-ピリジンジカルボン酸無水物、1, 1-シクロペンタン二酢酸無水物、無水シトラコン酸、無水ジフェン酸、無水3, 6-エポキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水4-エチニルフタル酸、無水こはく酸、無水1, 2-ナフタル酸、無水1, 8-ナフタル酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0045】このようなイミド化の方法としては加熱や脱水剤、脱水剤と塩基性触媒、塩基性触媒など種々の公知の方法を用いることができる。このとき使う脱水剤としては従来公知の脱水剤を使用することができ、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸、無水トリフルオロ酢酸、アセチルクロライド、トシルクロライド、メシルクロライド、クロルギ酸エチル、トリフェニルホスフィンとジベンゾイミダゾリルジスルフィド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N'-カルボニルジイミダゾール、2-エトキシ-1-エトキシカルボニル-1, 2-ジヒドロキノリン、シュウ酸N, N'-ジスクシニミジルエステルなど、塩基性触媒を使う場合はピリジン、ピコリン、2, 6-ルチジン、コリジン、トリエチルアミン、N-メチルモルフォリン、4-N, N'-ジメチルアミノピリジン、イソキノリン、トリエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕-7-ウンデセンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

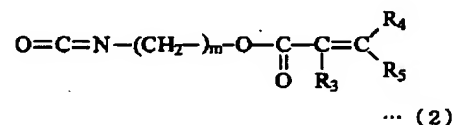
【0046】さらには、イミド化法を選べば両末端がアミノ基のポリマーに末端縮合用の酸無水物とイミド化剤を同時に加えることによって中間体を経由せずに目的とするヒドロキシボリアミドを得ることができる。上記重縮合反応、末端封止反応に用いる有機溶媒としては、生成するヒドロキシボリアミドを完全に溶解する極性溶媒が一般に好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。その他、この極性溶媒以外に一般的有機溶媒であるケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類として例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 4-ジク

ロブタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等も使用することができる。

【0047】生成したヒドロキシボリアミドを水又はメタノール等のヒドロキシボリアミドの貧溶媒中に投入し、さらに再沈を繰り返すことによって精製し、真空乾燥を行い、目的とするヒドロキシボリアミドを得る。本発明に用いられる感光性ポリベンズオキサゾール前駆体は、上記反応により得られた一般式(1)で表されるヒドロキシボリアミドをもう一度有機溶媒に再溶解し、下記一般式(2)で表される不飽和二重結合を含むイソシアナート化合物を反応させることにより得られる。この時、

【0048】

【化21】



【0049】〔式中、R3は水素原子および/または炭素数1~3の脂肪族基であり、R4, R5はそれぞれ独立に水素原子および/または炭素数1~3の脂肪族基である。mは2~10の整数である〕

【0050】一般式(2)で表される不飽和二重結合を含むイソシアナート化合物としては、例えば、2-イソシアナートエチルアクリレート、3-イソシアナートプロピルアクリレート、4-イソシアナートブチルアクリレート、5-イソシアナートペンチルアクリレート、6-イソシアナートヘキシルアクリレート、8-イソシアナートオクチルアクリレート、10-イソシアナートデシルアクリレート、18-イソシアナートオクタデシルアクリレート、2-イソシアナートエチルメタクリレート、3-イソシアナートプロピルメタクリレート、4-イソシアナートブチルメタクリレート、5-イソシアナートペンチルメタクリレート、6-イソシアナートヘキシルメタクリレート、8-イソシアナートオクチルメタクリレート、10-イソシアナートデシルメタクリレート、18-イソシアナートオクタデシルメタクリレート、2-イソシアナートエチルクロトネート、3-イソシアナートプロピルクロトネート、4-イソシアナートブチルクロトネート、5-イソシアナートペンチルクロトネート、6-イソシアナートヘキシルクロトネート等が挙げられるが、好ましくは2-イソシアナートエチルメタクリレートが用いられる。

【0051】一般式(1)で表されるヒドロキシボリアミドと一般式(2)で表される不飽和二重結合を含むイソシアナート化合物の反応は、通常、0~100℃、好ましくは20~70℃の温度で行われ、その反応の配合はヒドロキシボリアミド中の全水酸基のモル数に対し、一般式(2)で表される不飽和二重結合を含むイソシア

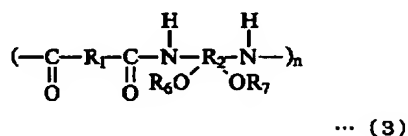
ネート化合物は通常、10～70モル%に相当する量を加える。10モル%以下の添加量では、光感度が低く、パターンが膨潤が激しい為、実用上好ましくない。一方、70モル%以上の添加量では、本発明のポリアミドのアルカリ性現像液に対する親和性が著しく低下し、現像後の未露光部に溶け残りが生じ、現像が実質的に不可能となるため好ましくない。この反応に、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、キムクリジン、1,4-ジアゾビスクロ(2,2,2)オクタン、のようなアミン類、または、ジブチルスズジラウレート、あるいはジブチルスズジアセテートのような錫化合物を触媒として用いると、反応は容易になる。

【0052】このような反応に用いる有機溶媒としては、イソシアネート基に不活性かつ一般式(1)で表されるヒドロキシポリアミドを完全に溶解する極性溶媒が一般に好ましく、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。その他、この極性溶媒以外に一般的有機溶媒であるケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類として、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等も使用することができる。

【0053】この反応生成物は、そのまま組成物に供することができるが、必要に応じて水又はメタノール等のヒドロキシポリアミドの貧溶媒中に投入し、さらに再沈を繰り返すことによって精製して使用することもできる。このようにして、感光性が付与された下記一般式(3)で表される繰り返し単位を有する感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂が得られる。

【0054】

【化22】



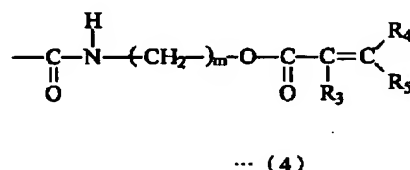
【0055】[式中R1は2価の芳香族基、R2は4価の芳香族基である。nは2～150の整数である。R6、R7は水素原子、および/または下記一般式(4)であらわされる不飽和二重結合を有する一価の有機基であり、R6、R7はそれぞれ同一であっても、異なってもよく、R6+R7=100モル%とした場合、R

6+R7のうち少なくとも10モル%以上、50モル%以下が一般式(4)であらわされる不飽和二重結合を有する一価の有機基である]

【0056】感光基の導入率が10モル%以下では、実用露光感度が著しく低下し、現像後パターンの膨潤等が激しくなり、好ましくない。一方、感光基の導入率が50モル%以上では、本発明の感光性樹脂のアルカリ性現像液に対する親和性が著しく低下し、現像後の未露光部に溶け残りが生じ、現像が実質的に不可能となるため好ましくない。

【0057】

【化23】



【0058】[式中、R3は水素原子および/または炭素数1～3の脂肪族基であり、R4、R5はそれぞれ独立に水素原子および/または炭素数1～3の脂肪族基である。mは2～10の整数である]

【0059】本発明の感光性樹脂組成物を調製する際に用いられる光重合開始剤としては、例えば、(a)ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノンなどのベンゾフェノン誘導体、(b)2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのアセトフェノン誘導体、(c)チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン誘導体、(d)ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタールなどのベンジル誘導体、

【0060】(e)ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾイン誘導体、(f)1-フェニル-1,2-ブタンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、1,3-ジフェニルプロパントリオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシプロパントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシムなどのオキシム類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、使用にあたっては、単独でも2種以上の混合物でもかまわない。

【0061】上記した光重合開始剤の中では、光感度の点で(f)のオキシム類がより好ましい。また、本発明に

おいては、ビスアジド系化合物は連鎖移動型光開始剤ではないため、光感度が他の開始剤と比較して、著しく低く、光重合開始剤として用いるのは、好ましくない。これらの光重合開始剤の添加量は、前記の感光性ポリベンズオキサゾール前駆体ポリマー100重量部に対し、1～15重量部が好ましい。この添加量が1重量部より少ないと感度向上の効果が得られず、この添加量が15重量部を越えると、キュア時の膜減りが著しく、好ましくない。

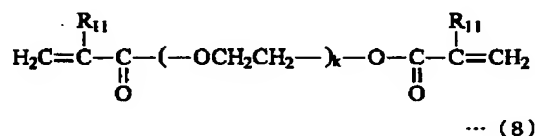
【0062】本発明の感光性樹脂組成物を調製する際に用いられる不飽和二重結合を有する分子間架橋剤としては、例えば、ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレングリコールユニットの数2～20）、ポリエチレングリコールジメタクリレート（エチレングリコールユニットの数2～20）、ポリ（1,2-プロピレングリコール）ジアクリレート、ポリ（1,2-プロピレングリコール）ジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、メチレンビスアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、エチレングリコールジグリシジルエーテル-メタクリル酸付加物、グリセロールジグリシジルエーテル-ア

クリル酸付加物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル-アクリル酸付加物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル-メタクリル酸付加物、N,N'-ジ（2-メタクリルオキシエチル）尿素などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0063】このような不飽和二重結合を有する分子間架橋剤としては、下記式（8）、（9）の化合物が好ましく用いられる。この化合物は光硬化性に優れており、かつ、適度にアルカリ性現像液に親和性があるために、解像度向上効果に優れている。また、使用にあたっては、単独でも2種以上の混合物でもかまわない。

【0064】

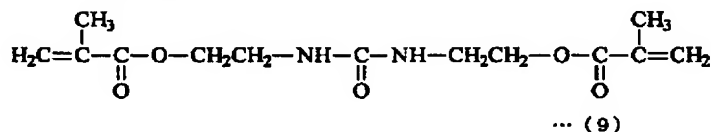
【化24】



【0065】[R11は水素原子及び／またはメチル基であり、式中kは1～14の整数である]

【0066】

【化25】



【0067】これらの不飽和二重結合を有する分子間架橋剤は、前記の感光性ポリベンズオキサゾール前駆体ポリマー100重量部に対して1～100重量部用いて溶解させて使用することが好ましい。この量が、1重量部より少ないと感光時に硬化が不十分となり、一方、この量が100重量部を越えると感光性樹脂組成物（ワニス）の溶液粘度が低下して均一な塗膜が得られない。また、本発明の感光性樹脂組成物（ワニス）を調製する際に用いられる希釈溶剤としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、γ-ブチロラクトン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、使用にあたっては、単独でも2種以上の混合物でもかまわない。

【0068】本発明の感光性樹脂組成物には、所望に応じ光感度向上のための増感剤を添加することができる。このような増感剤としては、例えば、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、2,5-ビス（4'-ジエチルアミノベンジリデン）シクロペンタノン、2,6-ビス（4'-ジエチルアミノベンジリデン）シ

クロヘキサノン、2,6-ビス（4'-ジメチルアミノベンジリデン）-4-メチルシクロヘキサノン、2,6-ビス（4'-ジエチルアミノベンジリデン）-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）カルコン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）カルコン、2-（4'-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン）、2-（4'-ジメチルアミノベンジリデンインダノン）、2-（p-4'-ジメチルアミノビフェニル）-ベンゾチアゾール、1,3-ビス（4-ジメチルアミノベンジリデン）アセトン、1,3-ビス（4-ジエチルアミノベンジリデン）アセトン、3,3'-カルボニル-ビス（7-ジエチルアミノクマリン）、3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンジロキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-メトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-p-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、4-モルホリノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、2-メルカプトベンズイミダゾール、1-フェニル-5-メルカプト-1,2,3,4-テトラゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、

2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ナフト(1,2-d)チアゾール、2-(p-ジメチルアミノベンゾイル)スチレンなどが挙げられる。これらは単独で又は2ないし5種類の組み合わせで用いられ、その添加量は前記の感光性ポリベンズオキサゾール前駆体ポリマー100重量部に対し、0.1～10重量部が好ましい。

【0069】本発明の感光性樹脂組成物には、所望に応じ基材との接着性向上のため接着助剤を添加することもできる。このような接着助剤としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(フェニル)アミノプロピルトリメトキシシラン、ジメトキシメチル-3-ビペリジノプロピルシラン、ジエトキシ-3-グリシドキシプロピルメチルシラン、N-(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)スクシンイミド、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]フタルアミド酸、ベンゾフェノン-3,3'-ビス(3-トリエトキシシリル)プロピルアミノカルボニル-4,4'-ジカルボン酸、ベンゼン-1,4-ビス(3-トリエトキシシリル)プロピルアミノカルボニル-2,5-ジカルボン酸などが用いられる。これらの添加量は前記の感光性ポリベンズオキサゾール前駆体ポリマーに対し、0.5～10重量部の範囲が好ましい。

【0070】本発明の感光性樹脂組成物には、所望に応じ保存時の組成物溶液の粘度や光感度の安定性を向上させるために熱重合禁止剤を添加することができる。このような熱重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノ、N-ニトロソジフェニルアミン、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアジン、N-フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、1,2-シクロヘキサジエン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、2,6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール、2-ニトロソ-5-(N-エチル-N-スルホプロピルアミノ)フェノール、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、N-ニトロソ-N(1-ナフチル)ヒドロキシルアミンアンモニウム塩、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-tert-ブチル-フェニルメタン)などが用いられる。その添加量は、前記の感光性ポリベンズオキサゾール前駆体ポリマー100重量部に対し、0.005～5重量部の範囲が好ましい。

【0071】また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて染料、表面平滑性付与剤などを適宜配合する

ことができる。このような染料としては、例えば、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、表面平滑性付与剤としては、例えば、ポリプロピレングリコールまたはポリオキシエチレングリコール等のポリグリコール類及びその誘導体の非イオン系界面活性剤、例えばフロラド(商品名、住友3M社製)、メガファック(商品名、大日本インキ化学工業社製)、スルフロ(商品名、旭硝子社製)等のフッ素系界面活性剤、例えばKP341(商品名、信越化学工業社製)等の有機シロキサン界面活性剤等が挙げられる。

【0072】本発明の感光性樹脂組成物は、例えば、スピンコーター、バーコーター、ブレードコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷器などで塗布する方法、スプレーコーターで噴霧塗布する方法などにより基板上に塗布することができる。得られた塗膜は、風乾、オープン又はホットプレートによる加熱乾燥、真空乾燥などにより乾燥される。ホットプレートによる加熱乾燥の場合、乾燥温度は80度以上105度以下が好ましい。この温度が80度以下の場合、溶媒が十分に蒸発せず、プリベーク後の膜が十分に乾燥しないため、プリベーク膜の取り扱いが難しくなる。一方、この温度が105度以上の温度で乾燥した場合、本発明におけるポリアミド中のウレタン基を介した光感光基が、水酸基とイソシアネート化合物とに解離することにより外れ、著しく感度が低下する。こうして得られた塗膜は、コンタクトアライナー、ミラープロジェクション、ステッパー等の露光装置を用いて、紫外線光源等により露光される。パターンの解像度及び取り扱い性の点で、その光源波長はi線が好ましく、露光装置としてはステッパーが好ましい。

【0073】露光後、現像が行われるが、この現像方法としては、従来知られているフォトレジストの現像方法、例えば浸漬法、パドル法、回転スプレー法、超音波処理を伴う浸漬法などの中から任意の方法を選んで行うことができる。使用される現像液としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の四級アンモニウム塩類等の水溶液、および必要に応じてこれにメタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を使用することができる。

【0074】現像後、リンス液により洗浄を行い現像液を除去することにより、パターンフィルムを得ることができる。リンス液としては、蒸留水、メタノール、エタノール、イソプロパノール等を単独または組み合わせて用いることができる。このようにして得られた感光性ポリベンズオキサゾール前駆体組成物のパターンフィルムは300度以上に加熱して、感光性成分を揮散させ、続

いて環化反応が進行することにより、ポリベンズオキサゾールに変換される。このような加熱変換は、ホットプレート、オーブン、温度プログラムを設定できる昇温式オーブンをを用いることにより行うことができる。加熱変換させる際の雰囲気気体としては空気を用いてもよく、窒素、アルゴン等の不活性ガスを用いることもできる。

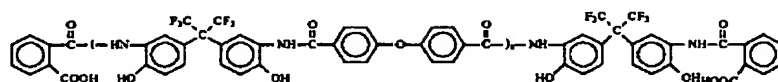
【0075】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明の具体的な実施形態の例を説明する。

【0076】

【実施例1】(ベースポリマー合成) 容量2Lのセバブルフラスコ中で、N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 370g、ピリジン26.90g (0.34mol)、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン61.53g (0.17mol)を室温(25℃)で混合攪拌し、ジアミンを溶解させた。これに、別途ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG) 114g中に4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロライド41.32g (0.14mol)を溶解させたものを、滴下ポートより滴下した。この際、セバブルフラスコは15~20℃の水浴で冷却した。滴下に要した時間は20分、反応液温は最大で30℃であった。

【0077】滴下終了から60分間攪拌放置後、反応液



【0080】(nは1~150の混合物)

(感光基導入ポリマーの合成)

【0081】上記方法により得られた乾燥ヒドロキシボリアミド(SA-1) 100gを容量1Lのセバブルフラスコに入れ、γ-ブチロラクトン(GBL) 400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジウレート0.63gを加えた。オイルバスにて50℃に加温した。これに、別途γ-ブチロラクトン(GBL) 63.30gに2-イソシアナートエチルメタクリレート21.10g (0.136mol、ポリマーの全ヒドロキシル基の40mol%に相当する)を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて2時間攪拌した。2時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-1)を得た。

【0082】図1に、ヒドロキシボリアミド(SA-1)の¹H-NMRスペクトル(400MHz 溶媒、DMSO-d₆)を示す。図2に感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-1)樹脂の¹H-NMRスペクトル(400MHz 溶媒、DMSO-d₆)を示す。図1、図2共に、6.9~8.1ppmにおけるピーク群

に無水フタル酸8.89g (0.06mol)を添加し、20~25℃で10時間攪拌放置し、ポリマー鎖の全アミン末端基の100%をフタル酸(PA)基で封止した。この際の反応率は、投入した無水フタル酸の残量を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で追跡することにより、容易に算出することができる。その後、上記反応液を5Lの水に高速攪拌下で滴下しポリマーを分散析出させ、これを回収し、適宜水洗、脱水の後に真空乾燥を施し、ヒドロキシボリアミド(SA-1)を得た。

【0078】また、更にポリマーの精製が必要な場合、以下の方法にて実施することが可能である。即ち、上記で得られたポリマーをγ-ブチロラクトン(GBL) 300gに再溶解したポリマー溶液を、イオン交換水で洗浄後、GBLで置換された陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂90g及び185gがそれぞれ充填されたガラスカラムに流すことで処理を行った。このようにして精製されたポリマー溶液をイオン交換水5Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50度にて48時間真空乾燥を施すことにより精製された下記構造のポリマーを得ることができた。このとき、重量平均分子量は9500(ポリスチレン換算値)であった。

【0079】

【化26】

は、ポリマー主鎖のベンゼン環と直接結合している水素原子にそれぞれ帰属される。9.6ppm付近のピークは水酸基の水素原子に帰属される。また、13~14ppm付近のピークはポリマー主鎖のアミド結合における窒素原子と直接結合した水素原子に帰属される。

【0083】図2においては、図1には存在しない5.6~5.8ppm、6.0~6.2ppmのピークが存在する。これは、2-イソシアナートエチルメタクリレートとヒドロキシボリアミド(SA-1)との反応によって、ヒドロキシボリアミドの水酸基の一部に2-イソシアナートエチルメタクリレートのイソシアナート基が反応し、ウレタン結合を介してポリマーに導入されたメタクリル基の不飽和二重結合の末端炭素原子に直接結合した2個の水素原子にそれぞれ帰属される。

【0084】さらに、図2には、図1には存在しない9.8~10.0ppmのピークが存在する。これは、上記、水酸基とイソシアナート基の反応により新たに生成したウレタン結合における窒素原子に直接結合した水素原子に帰属される。これらのことから、上記反応によって、確かにメタクリル基がウレタン結合を介してヒドロキシボリアミドに導入されていることを確認した。

(感光基導入率の算出方法)さらに、実際のメタクリル基の導入率を以下のようにして求めることができる。こ

ここで、メタクリル基の導入率とは、「メタクリル基導入前のヒドロキシポリアミドにおける全水酸基モル数」に対して、「メタクリル基導入後のポリアミドにおける実際に導入されたメタクリル基のモル数」の比率と定義される。

【0085】いま、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-1)樹脂の繰り返し単位において、ポリマー主鎖におけるベンゼン環と直接結合している水素原子は2、2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン由来の6個と4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロライド由来の8個で、合わせて14個である。このとき、メタクリル基が導入される前の繰り返し単位中の水酸基は2個である。この2個の水酸基に両方ともにメタクリル基がウレタン結合を介して導入された場合には、導入率は100%である。

【0086】いま、繰り返し単位中で、Y個の水酸基がイソシアナート基と反応し、Y個メタクリル基が導入された場合、その導入率(R)は以下の式1で現される。この時、 $0 \leq Y \leq 2$ である。

式1: 導入率(R) = $(Y/2) \times 100$

【0087】Yの値は繰り返し単位中における導入されたメタクリル基の数に等しい。そこで、図2において、6.9~8.1ppm間のピーク積分値(ポリマー主鎖におけるベンゼン環と直接結合している水素原子数に対応する)をW、5.6~6.2ppm間のピーク積分値(メタクリル基における不飽和二重結合の末端炭素原子に直接結合した2個の水素原子数に対応する)をZと定義した場合、以下の関係式2が成立する。

式2: $14:Y=W:(Z/2)$

よって、式1、式2の関係から、以下の式3が求められる。

式3: 導入率(R) = $(7 \times Z/W) \times 100$

この関係式より、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-1)樹脂の導入率を求めると、28.0%となる。つまり、ヒドロキシポリアミド(SA-1)の全水酸基の28.0モル%にメタクリル基がウレタン結合を介して導入されていることになる。

【0088】(感光性樹脂組成物の作製)この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-1)100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(α -ベンゾイル)オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、ワニス状の感光性樹脂組成物(PBN-A1)を得た。

【0089】

【実施例2】実施例1の(ベースポリマー合成)と同様の操作を施し、精製、乾燥済みヒドロキシポリアミド

(SA-1)を得た。

(感光基導入ポリマーの合成)得られた乾燥ヒドロキシポリアミド(SA-1)100gを容量1Lのセパラブルフラスコに入れ、 γ -ブチロラクトン(GBL)400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジラウレート0.32gを加えた。オイルバスにて50℃に加温した。これに、別途 γ -ブチロラクトン(GBL)31.7gに2-イソシアナートエチルメタクリレート10.55g(0.068モル、ポリマーのヒドロキシル基の20モル%に相当する)を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて2時間攪拌した。2時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-2)を得た。このとき、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、前記式3より、導入率が12.3%であることを確かめた。

【0090】(感光性樹脂組成物の作製)この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-2)100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(α -ベンゾイル)オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物(PBN-A2)を得た。

【0091】

【実施例3】実施例1の(ベースポリマー合成)と同様の操作を施し、精製、乾燥済みヒドロキシポリアミド(SA-1)を得た。

(感光基導入ポリマーの合成)得られた乾燥ヒドロキシポリアミド(SA-1)100gを容量1Lのセパラブルフラスコに入れ、 γ -ブチロラクトン(GBL)400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジラウレート0.47gを加えた。オイルバスにて50℃に加温した。これに、別途 γ -ブチロラクトン(GBL)47.5gに2-イソシアナートエチルメタクリレート15.83g(0.102モル、ポリマーのヒドロキシル基の30モル%に相当する)を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて2時間攪拌した。2時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-3)を得た。このとき、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、前記式3より、導入率が17.6%であることを確かめた。

【0092】(感光性樹脂組成物の作製)この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-3)100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(α -ベン

ゾイル) オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -アミノプロピトリメトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物(PBN-A3)を得た。

【0093】

【実施例4】実施例1の(ベースポリマー合成)と同様の操作を施し、精製、乾燥済みヒドロキシポリアミド(SA-1)を得た。

(感光基導入ポリマーの合成) 得られた乾燥ヒドロキシポリアミド(SA-1) 100gを容量1Lのセバブルフラスコに入れ、 γ -ブチロラクトン(GBL) 400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジウレート0.55gを加えた。オイルバスにて50℃に加温した。これに、別途 γ -ブチロラクトン(GBL) 55.4gに2-イソシアナートエチルメタクリレート18.13g(0.117モル、ポリマーのヒドロキシル基の35モル%に相当する)を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて2時間撹拌した。2時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-4)を得た。このとき、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、前記式3より、導入率が22.3%であることを確かめた。

【0094】(感光性樹脂組成物の作製) この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-4) 100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(α -ベンゾイル) オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -アミノプロピトリメトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物(PBN-A4)を得た。

【0095】

【実施例5】実施例1の(ベースポリマー合成)と同様の操作を施し、精製、乾燥済みヒドロキシポリアミド(SA-1)を得た。

(感光基導入ポリマーの合成) 得られた乾燥ヒドロキシポリアミド(SA-1) 100gを容量1Lのセバブルフラスコに入れ、 γ -ブチロラクトン(GBL) 400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジウレート0.79gを加えた。オイルバスにて50℃に加温した。これに、別途 γ -ブチロラクトン(GBL) 79.1gに2-イソシアナートエチルメタクリレート25.91g(0.167モル、ポリマーのヒドロキシル基の50モル%に相当する)を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて2時間撹拌した。2時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、5

0℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-5)を得た。このとき、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、前記式3より、導入率が43.7%であることを確かめた。

【0096】(感光性樹脂組成物の作製) この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-5) 100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(α -ベンゾイル) オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -アミノプロピトリメトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物(PBN-A5)を得た。

【0097】

【実施例6】(ベースポリマー合成) 実施例1の(ベースポリマー合成)において、用いるポリマー末端封止剤である無水フタル酸をメタンスルホンクロライド6.87g(0.06mol)に変更して、ピリジン4.75g(0.06mol)をメタンスルホンクロライド投入時に添加すること以外は、実施例1の(ベースポリマー合成)と同様の操作を行うことで、ポリマー末端が100%メタンスルホン(MS)基で封止された、精製、乾燥済みのヒドロキシポリアミド(SA-2)を得た。このとき、重量平均分子量は9300(ポリスチレン換算値)であった。

【0098】(感光基導入ポリマーの合成) 上記により、得られた乾燥ヒドロキシポリアミド(SA-2) 100gを容量1Lのセバブルフラスコに入れ、 γ -ブチロラクトン(GBL) 400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジウレート0.55gを加えた。オイルバスにて50℃に加温した。これに、別途 γ -ブチロラクトン(GBL) 55.51gに2-イソシアナートエチルメタクリレート18.50g(0.119モル、ポリマーの全ヒドロキシル基の35モル%に相当する)を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて4時間撹拌した。4時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-6)を得た。このとき、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、前記式3より、導入率が30.6%であることを確かめた。

【0099】(感光性樹脂組成物の作製) この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-6) 100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(α -ベンゾイル) オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -メタクリロキシプロピトリメトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解さ

せ、ワニス状の感光性樹脂組成物 (PBN-A6) を得た。

【0100】

【実施例7】(ベースポリマー合成) 実施例1の(ベースポリマー合成)において、用いるポリマー末端封止剤である無水フタル酸をp-トルエンスルホンクロライド15.25g (0.08mol)に変更して、ピリジン6.33g (0.08mol)をp-トルエンスルホンクロライド投入時に添加すること以外は、実施例1の(ベースポリマー合成)と同様の操作を行うことで、ポリマー末端が100%p-トルエンスルホン (TS) 基で封止された、精製、乾燥済みのヒドロキシポリアミド (SA-3) を得た。このとき、重量平均分子量は8600 (ポリスチレン換算値) であった。

【0101】(感光基導入ポリマーの合成) 上記により、得られた乾燥ヒドロキシポリアミド (SA-3) 100g を容量1Lのセパラブルフラスコに入れ、 γ -ブチロラクトン (GBL) 400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジラウレート0.53gを加えた。オイルバスにて50℃に加温した。これに、別途 γ -ブチロラクトン (GBL) 53.07gに2-イソシアナートエチルメタクリレート17.69g (0.114mol、ポリマーの全ヒドロキシル基の35mol%に相当する) を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて4時間攪拌した。4時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体 (PBN-7) を得た。このとき、¹H-NMRスペクトルを測定し、前記式3より、導入率が29.4%であることを確かめた。

【0102】(感光性樹脂組成物の作製) この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体 (PBN-7) 100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオール-2-(α -ベンゾイル) オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物 (PBN-A7) を得た。

【0103】

【実施例8】(ベースポリマー合成) 実施例1の(ベースポリマー合成)において、用いるポリマー末端封止剤である無水フタル酸を5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物19.70g (0.12mol)に変更して、ピリジン9.50g (0.12mol)を5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物を投入時に添加すること以外は、実施例1の(ベースポリマー合成)と同様の操作を行うことで、ポリマー末端が100%ノ

ルボルネン酸 (NB) 基で封止された、精製、乾燥済みのヒドロキシポリアミド (SA-4) を得た。このとき、重量平均分子量は10500 (ポリスチレン換算値) であった。

【0104】(感光基導入ポリマーの合成) 上記により、得られた乾燥ヒドロキシポリアミド (SA-4) 100g を容量1Lのセパラブルフラスコに入れ、 γ -ブチロラクトン (GBL) 400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジラウレート0.54gを加えた。オイルバスにて50℃に加温した。これに、別途 γ -ブチロラクトン (GBL) 53.90gに2-イソシアナートエチルメタクリレート17.97g (0.116mol、ポリマーの全ヒドロキシル基の35mol%に相当する) を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて4時間攪拌した。4時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体 (PBN-8) を得た。このとき、¹H-NMRスペクトルを測定し、前記式3より、導入率が22.0%であることを確かめた。

【0105】(感光性樹脂組成物の作製) この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体 (PBN-8) 100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオール-2-(α -ベンゾイル) オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物 (PBN-A8) を得た。

【0106】

【実施例9】(ベースポリマー合成) 実施例1の(ベースポリマー合成)において、用いるポリマー末端封止剤である無水フタル酸を無水グルタル酸13.69g (0.12mol)に変更して、ピリジン9.50g (0.12mol)を無水グルタル酸を投入時に添加すること以外は、実施例1の(ベースポリマー合成)と同様の操作を行うことで、ポリマー末端が100%無水グルタル酸 (GL) 基で封止された、精製、乾燥済みのヒドロキシポリアミド (SA-5) を得た。このとき、重量平均分子量は9700 (ポリスチレン換算値) であった。

【0107】(感光基導入ポリマーの合成) 上記により、得られた乾燥ヒドロキシポリアミド (SA-5) 100g を容量1Lのセパラブルフラスコに入れ、 γ -ブチロラクトン (GBL) 400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジラウレート0.55gを加えた。オイルバスにて50℃に加温した。これに、別途 γ -ブチロラクトン (GBL) 55.52gに2-イソ

シアナートエチルメタクリレート18.51g(0.119モル、ポリマーの全ヒドロキシル基の35モル%に相当する)を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて4時間攪拌した。4時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-9)を得た。このとき、¹H-NMRスペクトルを測定し、前記式3より、導入率が18.0%であることを確かめた。

【0108】(感光性樹脂組成物の作製)この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-9)100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物(PBN-A9)を得た。

【0109】

【実施例10】(ベースポリマー合成)実施例1の(ベースポリマー合成)において、用いるポリマー末端封止剤である無水フタル酸をジ(*tert*-ブチル)ジカーボネート39.29g(0.18mol)に変更すること以外は、実施例1の(ベースポリマー合成)と同様の操作を行うことで、ポリマー末端が98.5%*tert*-ブトキシカルボニル(Boc)基で封止された、精製、乾燥済みのヒドロキシポリアミド(SA-6)を得た。このとき、重量平均分子量は10600(ポリスチレン換算値)であった。

【0110】(感光基導入ポリマーの合成)上記により、得られた乾燥ヒドロキシポリアミド(SA-6)100gを容量1Lのセパラブルフラスコに入れ、 γ -ブチロラクトン(GBL)400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジラウレート0.55gを加えた。オイルバスにて50℃に加温した。これに、別途 γ -ブチロラクトン(GBL)55.52gに2-イソシアナートエチルメタクリレート18.51g(0.119モル、ポリマーの全ヒドロキシル基の35モル%に相当する)を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて4時間攪拌した。4時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-10)を得た。このとき、¹H-NMRスペクトルを測定し、前記式3より、導入率が27.9%であることを確かめた。

【0111】(感光性樹脂組成物の作製)この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-10)100重

量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物(PBN-A10)を得た。

【0112】

【実施例11】(ベースポリマー合成)実施例1の(ベースポリマー合成)において、用いるポリマー末端封止剤である無水フタル酸を用いずに、ポリマー末端がアミノ基である、精製、乾燥済みのヒドロキシポリアミド(SA-7)を得た。このとき、重量平均分子量は10300(ポリスチレン換算値)であった。

【0113】(感光基導入ポリマーの合成)上記により、得られた乾燥ヒドロキシポリアミド(SA-7)100gを容量1Lのセパラブルフラスコに入れ、 γ -ブチロラクトン(GBL)400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジラウレート0.55gを加えた。オイルバスにて50℃に加温した。これに、別途 γ -ブチロラクトン(GBL)55.52gに2-イソシアナートエチルメタクリレート18.51g(0.119モル、ポリマーの全ヒドロキシル基の35モル%に相当する)を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて4時間攪拌した。4時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-11)を得た。このとき、¹H-NMRスペクトルを測定し、前記式3より、導入率が28.6%であることを確かめた。ただし、イソシアネートの反応性は、アミノ基と水酸基を比べた場合、アミノ基の方が高い。そのため、ポリマー末端のアミノ基は2-イソシアナートエチルメタクリレートと反応して、ウレア結合を介して、メタクリル基が導入された形になっている。よって、上記、導入率には、末端に導入されたメタクリル基も含んで計算されている。また、ポリマーの末端は2-イソシアナートエチルメタクリレートとアミノ基が反応した形(UA)で封止されている。

【0114】(感光性樹脂組成物の作製)この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-11)100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート(4EG)40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物(PBN-A11)を得た。

【0115】

【実施例12】(感光性樹脂組成物の作製) 実施例11で得られた感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-11) 100重量部に、N,N'-ジ(2-メタクリルオキシエチル)尿素(DMU) 40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物(PBN-A12)を得た。

【0116】

【実施例13】(感光性樹脂組成物の作製) 実施例11で得られた感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-11) 100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート(4EG) 20重量部、N,N'-ジ(2-メタクリルオキシエチル)尿素(DMU) 20重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物(PBN-A13)を得た。

【0117】

【実施例14】(ベースポリマー合成) 実施例1の(ベースポリマー合成)において、用いるポリマー末端封止剤である無水フタル酸をジ1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物9.26g(0.06mol)に変更して、ピリジン4.75g(0.06mol)をジ1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物投入時に添加すること以外は、実施例1の(ベースポリマー合成)と同様の操作を行うことで、ジ1,2-シクロヘキサジカルボン酸(CH)基で封止された、精製、乾燥済みのヒドロキシボリアミド(SA-7)を得た。このとき、重量平均分子量は10600(ポリスチレン換算値)であった。

【0118】(感光基導入ポリマーの合成) 上記により、得られた乾燥ヒドロキシボリアミド(SA-8) 100gを容量1Lのセパラブルフラスコに入れ、 γ -ブチロラクトン(GBL) 400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジラウレート0.54gを加えた。オイルバスにて50℃に加温した。これに、別途 γ -ブチロラクトン(GBL) 54.21gに2-イソシアナートエチルメタクリレート18.07g(0.116mol、ポリマーの全ヒドロキシル基の35mol%に相当する)を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて4時間撹拌した。4時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール

前駆体(PBN-12)を得た。このとき、¹H-NMRスペクトルを測定し、前記式3より、導入率が18.3%であることを確かめた。

【0119】(感光性樹脂組成物の作製) この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-12) 100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物(PBN-A14)を得た。

【0120】

【実施例15】(ベースポリマー合成) 実施例1の(ベースポリマー合成)において、用いるポリマー末端封止剤である無水フタル酸を5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物19.70g(0.12mol)に変更して、ピリジン9.50g(0.12mol)を5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物を投入時に添加し、20~25℃で27時間撹拌したのち、氷浴で0℃に冷却してからDMDG 12.00g中にジクロヘキシルカルボジイミド(DCC) 12.38g(0.06mol)を溶解したものを添加し、反応液を室温に戻して3時間撹拌して、ポリマー鎖の全アミン末端基の100%をイミド基で封止し、その反応液を濾過して不要物を除去した以外は、実施例1の(ベースポリマー合成)と同様の操作を行うことで、ノルボルネンイミド(NBI)基で封止された、精製、乾燥済みのヒドロキシボリアミド(SA-9)を得た。このとき、重量平均分子量は9600(ポリスチレン換算値)であった。

【0121】(感光基導入ポリマーの合成) 上記により、得られた乾燥ヒドロキシボリアミド(SA-9) 100gを容量1Lのセパラブルフラスコに入れ、 γ -ブチロラクトン(GBL) 400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジラウレート0.54gを加えた。オイルバスにて50℃に加温した。これに、別途 γ -ブチロラクトン(GBL) 53.90gに2-イソシアナートエチルメタクリレート17.97g(0.116mol、ポリマーの全ヒドロキシル基の35mol%に相当する)を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて4時間撹拌した。4時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-13)を得た。このとき、¹H-NMRスペクトルを測定し、前記式3より、導入率が24.5%であることを確かめた。

【0122】(感光性樹脂組成物の作製) この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体(PBN-12) 100重

量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-（ α -ベンゾイル）オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物（PBN-A15）を得た。

【0123】

【比較例1】実施例1と同様の操作を施し、精製、乾燥済みヒドロキシポリアミド（SA-1）を得た。

（感光性樹脂組成物の作製）このポリベンズオキサゾール前駆体（SA-1）100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-（ α -ベンゾイル）オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物（SA-A1）を得た。

【0124】

【比較例2】実施例1と同様の操作を施し、精製、乾燥済みヒドロキシポリアミド（SA-1）を得た。

（感光基導入ポリマーの合成）得られた乾燥ヒドロキシポリアミド（SA-1）100gを容量1Lのセパラブルフラスコに入れ、 γ -ブチロラクトン（GBL）400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジラウレート0.16gを加えた。オイルバスにて50℃に加熱した。これに、別途 γ -ブチロラクトン（GBL）15.8gに2-イソシアナートエチルメタクリレート5.17g（0.033モル、ポリマーのヒドロキシル基の10モル%に相当する）を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて2時間攪拌した。2時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体（PBN-14）を得た。このとき、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、前記式3より、導入率が6.0%であることを確かめた。

【0125】（感光性樹脂組成物の作製）この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体（PBN-14）100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-（ α -ベンゾイル）オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物（PBN-A16）を得た。

【0126】

【比較例3】実施例1と同様の操作を施し、精製、乾燥

済みヒドロキシポリアミド（SA-1）を得た。

（感光基導入ポリマーの合成）得られた乾燥ヒドロキシポリアミド（SA-1）100gを容量1Lのセパラブルフラスコに入れ、 γ -ブチロラクトン（GBL）400gを加えてポリマーを再溶解し、ジブチルスズジラウレート1.11gを加えた。オイルバスにて50℃に加熱した。これに、別途 γ -ブチロラクトン（GBL）110.8gに2-イソシアナートエチルメタクリレート36.27g（0.234モル、ポリマーのヒドロキシル基の70モル%に相当する）を溶解したものを15分かけて滴下した。滴下終了後、50℃にて2時間攪拌した。2時間後、この反応液をイオン交換水3.8Lに滴下し、その際析出するポリマーを分離、洗浄した後、50℃にて24時間真空乾燥を施すことにより、感光性ポリベンズオキサゾール前駆体（PBN-15）を得た。このとき、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、前記式3より、導入率が53.3%であることを確かめた。

【0127】（感光性樹脂組成物の作製）この感光性ポリベンズオキサゾール前駆体（PBN-15）100重量部に、テトラエチレングリコールジメタクリレート40重量部、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-（ α -ベンゾイル）オキシム6重量部、ミヒラーズケトン2重量部、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン6重量部、N-ニトロソジフェニルアミン0.1重量部を加えて、N-メチル-2-ピロリドン230重量部に溶解させ、ワニス状の感光性樹脂組成物（PBN-A17）を得た。

【0128】これら得られたワニス状溶液を5インチシリコンウェハー上にスピンコーター（東京エレクトロン社製 クリーントラックMark7）により塗布し、95℃で4分間乾燥し、15 μm の膜厚の塗膜を得た。この塗膜に、i線ステッパー露光機NSR1755i7B（ニコン社製）により、レチクルを通して露光量を段階的に変化させて露光し、このウェハーを2.38%水酸化テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（クラリアントジャパン社製 AZ3000MIF）により未露光部が完全に溶解するまで現像した後、純水でリンスし、ネガ型のパターンを得た。下記にそれぞれ、メタクリル基導入前のポリマーにおける全水酸基モル数と2-イソシアナートエチルメタクリレートの仕込みモル数の比率（仕込み比率）、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの解析と式（3）より得られた実際の感光基の導入率（感光基導入率）、パターンの膨潤や露光部からの溶け出しがないパターンが得られる必要最低露光量（必要最低露光量）、必要最低露光量照射時における限界解像度（限界解像度）、現像時間、400mJ/cm²での現像前と現像後の膜厚の比率（現像残膜率）を示す。

【0129】

【表1】

	末端基	仕込み 比率 ($\mu\text{M}\%$)	感光基導 入率 ($\mu\text{M}\%$)	必要最低露 光量 (mJ/cm^2)	限界解 像度 (μm)	現像時間 (秒)	現像残 膜率 (%)
実施例1 PBN-A1	PA	40	28.0	300	18	160	81
実施例2 PBN-A2	PA	20	12.3	600	6	60	61
実施例3 PBN-A3	PA	30	17.6	400	6	100	72
実施例4 PBN-A4	PA	35	22.3	400	10	140	78
実施例5 PBN-A5	PA	50	43.7	200	28	250	89
実施例6 PBN-A6	MS	35	30.6	400	14	150	88
実施例7 PBN-A7	TS	35	29.4	400	15	180	89
実施例8 PBN-A8	NB	35	22.0	400	15	150	81
実施例9 PBN-A9	GL	35	18.0	500	10	120	76

【0130】

【表2】

	末端基	仕込み 比率 ($\mu\text{M}\%$)	感光基導 入率 ($\mu\text{M}\%$)	必要最低露 光量 (mJ/cm^2)	限界解 像度 (μm)	現像時間 (秒)	現像残 膜率 (%)
実施例10 PBN-A10	Boc	35	27.9	400	14	180	86
実施例11 PBN-A11 4EG(40)	UA	35	28.6	400	10	120	82
実施例12 PBN-A12 DMU(20)	UA	35	28.6	500	7	120	74
実施例13 PBN-A13 4EG(20) DMU(20)	UA	35	28.6	450	8	130	80
実施例14 PBN-A14	CH	35	18.3	500	12	120	79
実施例15 PBN-A15	NBI	35	24.5	400	14	160	88
比較例1 SA-A1	PA	0	—	>1000	>30	35	26
比較例2 PBN-A16	PA	10	6.2	>1000	>30	45	46
比較例3 PBN-A17	PA	70	55.3	100	>30	420	95

【0131】さらに、これら感光性樹脂組成物を3日、7日、15日間室温放置した後、同様の評価を行ったが、経時による感度の低下は、殆ど起こらなかった。粘度の経時変化においても、いずれの例でも室温放置20日後の変化は5%以内であった。さらに別途、実施例1のワニス状溶液(PBN-A1)をシリコンウェハー上に塗布・乾燥し、コンタクトアライナーPLA(キャノン社製)にて500 mJ/cm^2 に相当する光を全面照射し

た後、イナートオープン中で、窒素雰囲気下、350℃、2時間熱処理して、ポリベンゾオキサゾールのフィルムを得た。膜厚は10ミクロンであった。このフィルムをシリコンウェハーから剥離し、引張強度の測定を行った。評価方法はASTM D-882-88に準拠した。その結果、破断点伸度は8%、最大点応力は126 MPa、ヤング率は3.0 GPaであった。

【0132】また、このフィルムについて、熱重量測定

装置（島津製作所製TGA-50）により、窒素雰囲気
10℃/分の昇温速度で重量減少を測定したところ400℃まで重量減少は認められなかった。更にキュア前とキュア後のフィルムのIRスペクトルをそれぞれ測定し、比較した所、キュア後のIRスペクトルから完全に1537 cm^{-1} と1681 cm^{-1} の吸収ピークが消失した。これは、アミド結合の吸収ピークである。このことから、キュア工程によって確かにオキサゾール環化が完了したことを確認した。

【0133】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によって、アルカリ水溶液による現像が可能、かつ光感度および解像

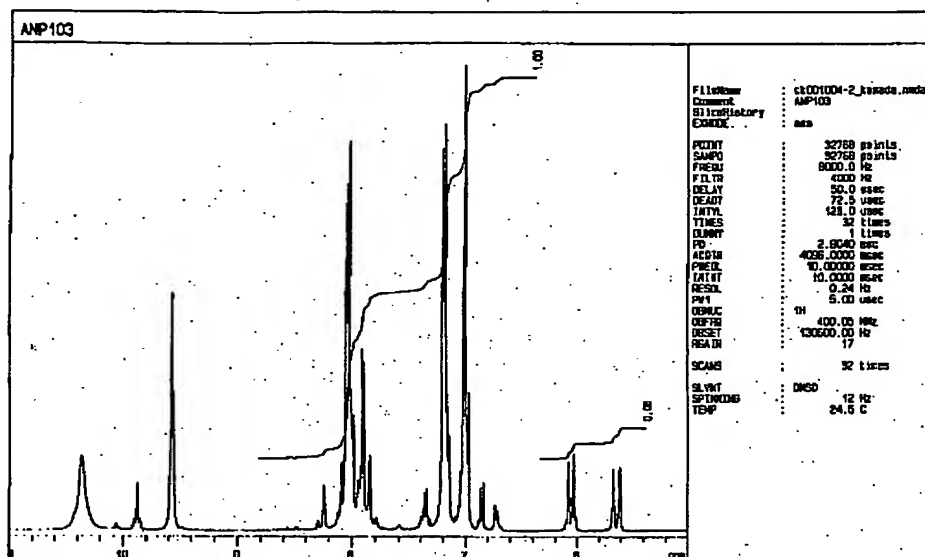
性に優れ、また保存安定性にも優れたネガ型感光性樹脂組成物が提供され、また本発明の感光性樹脂組成物を加熱硬化させることにより、耐熱性、機械的特性に優れた良好なポリベンズオキサゾール膜パターンを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

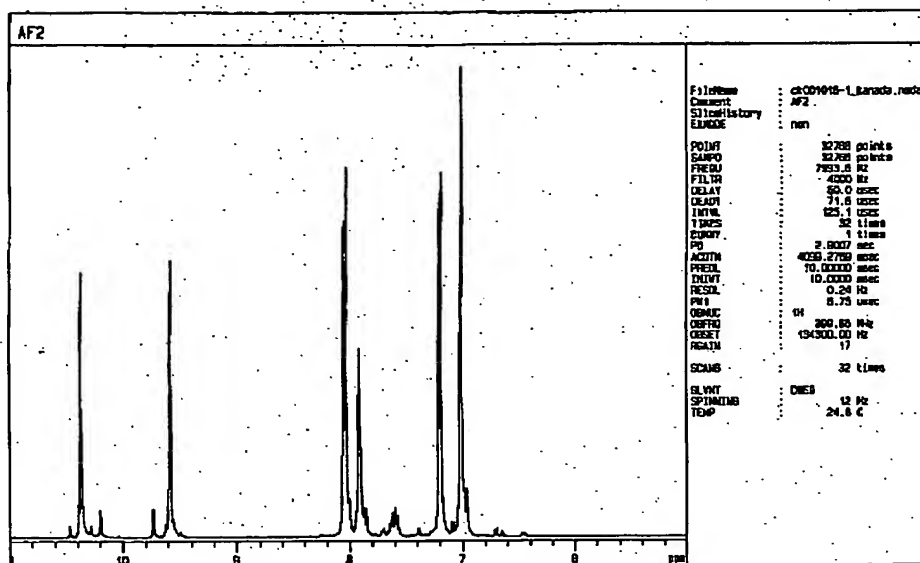
【図1】実施例1におけるヒドロキシポリアミド（SA-1）の ^1H -NMRスペクトル（400MHz 溶媒、DMSO-d₆）を示す。

【図2】実施例1における感光性ポリベンズオキサゾール前駆体（PBN-1）樹脂の ^1H -NMRスペクトル（400MHz 溶媒、DMSO-d₆）を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H01L 21/027

識別記号

FI

H01L 21/30

メモード (参考)

502R

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA04 AA10 AB16
 AB17 AC01 AD01 BC14 BC42
 BC70 CA01 CC03 FA01 FA03
 FA17 FA29
 2H096 AA00 AA25 AA27 BA05 BA06
 BA20 DA01 EA02 GA08 HA01
 JA04
 4J002 CH052 CM031 EE036 EE046
 EH036 EH047 EH057 ES016
 ET017 EV316 FD142 FD146
 FD147 FD208 GP03 GQ00
 4J043 PA02 PA19 PC085 PC086
 QB58 RA52 SA71 SB01 TA11
 TA31 TA35 TA55 UA121
 UA131 UA141 UA151 UA261
 UB021 UB121 UB162 UB221
 UB301 VA011 VA021 VA031
 VA041 VA051 WA06 XA06
 XB11 XB17 XB19 YA06 YA07
 ZA12 ZA46 ZB03 ZB11 ZB22
 ZB47

BEST AVAILABLE CO